

6

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83109734.0

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 10 M 1/36  
E 21 B 41/02, C 23 F 11/14

22 Anmeldetag: 29.09.83

30 Priorität: 07.10.82 DE 3237109

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
25.04.84 Patentblatt 84/17

84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

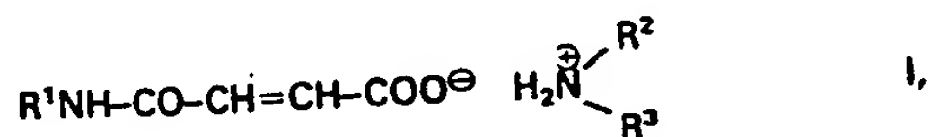
72 Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr.  
Otto-Dill-Strasse 23  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Stork, Karl, Dr.  
Reutersgarten 1  
D-6840 Lampertheim(DE)

72 Erfinder: Barthold, Klaus, Dr.  
Paulusbergstrasse 4  
D-6800 Mannheim 51(DE)

54 Verwendung von Aminsäuren von Maleinamidsäuren als Inhibitoren gegen die Korrosion von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S in Wasser-in-Öl-Emulsionen.

57 Verwendung von Aminsäuren von Maleinamidsäuren der Formel I



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylreste bedeuten und R<sup>3</sup> für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylrest steht, als Inhibitoren gegen die durch H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> hervorgerufene Metallkorrosion in Wasser-in-Öl-Emulsionen.

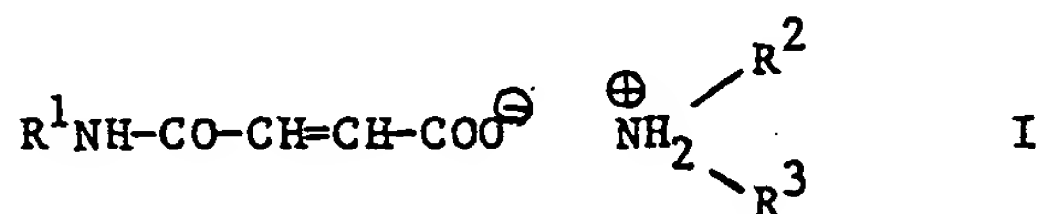
EP 0 106 234 A1

Verwendung von Aminsäuren von Maleinamidsäuren als Inhibitoren gegen die Korrosion von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S in Wasser-in-Öl-Emulsionen

- 05 Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Aminsäuren von Maleinamidsäuren als Inhibitoren, die gegen die Korrosion durch CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S ("Sauer-  
gas") beim Transport und Lagern von Rohölen, die im allgemeinen als Wasser, insbesondere Salzwasser-in-Öl-Emulsionen vorliegen, wirken.
- 10 Es ist bekannt und geübte Praxis, bei der Ölförderung, dem Transport und der Lagerung des Öls durch Injizieren eine Lösung oder Dispersion von Korrosionsinhibitoren in das Öl einzubringen, so daß sich auf der Oberfläche der mit dem Öl in Berührung kommenden Metallteile eine Schutzschicht ausbildet.
- 15 Für diese Zwecke sind bisher bestimmte Imidazolinsalze vorgeschlagen worden (DE-A 28 46 979), die aber gerade gegen H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> noch nicht genügend wirksam sind.
- 20 Aus der DE-C 11 49 843 sind bestimmte Malein- oder Bernsteinsäurehalbamide oder Aminsäuren davon als Zusatzmittel für Brennstoffe und Schmieröle bekannt, die gegen Sedimentbildung, Siebverstopfung und Rosten, z.B. in Rohrleitungen, wirksam sind. Sie wirken somit antikorrosiv gegen Sauerstoff. Hinweise darauf, daß diese Verbindungen auch gegen die Korrosion
- 25 wirksam sind, die durch H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> in Wasser-in-Öl-Emulsionen hervorgerufen wird, finden sich in der genannten Publikation nicht.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung, noch bessere Inhibitoren gerade gegen die letztgenannte Korrosionsform, Korrosion durch H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> in

30 Wasser-in-Öl-Emulsionen, zu finden, wurde mit Aminsäuren von Maleinamidsäuren der Formel I



erreicht, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylreste bedeuten und R<sup>3</sup> für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylrest steht.

40

Dieser Befund ist überraschend, wenn man sich vergegenwärtigt, daß Korrosionen durch Sauerstoff mit Korrosionen durch SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S nicht vergleichbar sind, und deshalb auch verschiedenartige Inhibitoren zu ihrer Bekämpfung notwendig sind.

Die den erfindungsgemäß zu verwendenden Salzen zugrundeliegenden Malein-  
amidsäuren erhält man in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Ma-  
leinsäureanhydrid mit einem primären C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylamin  
im Molverhältnis 1:1 bei 70 bis 100°C. Als primäre Amine kommen alle  
05 innerhalb dieser Grenzen definierten Amine in Betracht, z.B. geradkettig-  
es oder verzweigtes Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tri-  
decyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecylamin,  
die jeweiligen entsprechenden Alkenylamine, sowie Gemische dieser Amine.  
Besonders bevorzugt, da am besten zugänglich, sind n-Octylamin, Tridecyl-  
10 amin und Octadecylamin.

Die erhaltenen Amidsäuren der definitionsgemäßen Formel III



15

werden anschließend mit primären oder sekundären Aminen der Formel II



20

bei 70 bis 100°C zu den Aminsäuren der Formel I umgesetzt, wobei R<sup>2</sup> und  
R<sup>3</sup> die obengenannte Bedeutung besitzen.

25 Als Amine der Formel II können alle obengenannten zur Herstellung der  
Amidsäure geeigneten primären Amine eingesetzt werden (R<sup>3</sup> = H). Außerdem  
können sekundäre Amine zum Einsatz gelangen, bei denen R<sup>3</sup> einen C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>18</sub>-Alkyl- oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylrest bedeutet. Vorzugsweise wählt man  
in diesem Falle jedoch, wegen der besseren Zugänglichkeit solche Amine,  
30 bei denen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> identisch sind, d.h. jeweils die gleichen C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-  
-Alkyl- oder Alkenylgruppen gebunden enthalten. Hierbei sind ebenfalls  
alle C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Dialkyl- oder Dialkenylamine wie geradkettiges oder ver-  
zweigtes Dioctyl-, Dinonyl-, Didecyl-, Diundecyl-, Didodecyl-, Ditrí-  
decyl-, Ditetradecyl-, Dipentadecyl-, Dihexadecyl-, Diheptadecyl- oder  
35 Dioctadecylamin oder deren Gemische einsetzbar. Technisch von besonderem  
Interesse sind Dioctyl-, Ditrídecyl- und Dioctadecylamin.

Die Umsetzung erfolgt zweckmäßigerweise in einem Molverhältnis Maleinamid-  
säure zu Amin von 1:1.

40

Falls das dem Salz zugrundeliegende Amin ein primäres Amin darstellt und mit dem zur Herstellung der Amidsäure zugrundeliegenden identisch ist ( $R^2 = R^1$ ,  $R^3 = H$ ), so kann die Herstellung der Salze in einer Stufe erfolgen, d.h. man setzt dann Maleinsäureanhydrid mit dem gewünschten Amin bei 05 70 bis 100°C im Molverhältnis 1:2 um.

Die erhaltenen Aminsalze sind ausgezeichnete Inhibitoren gegen die durch  $H_2S$  und  $CO_2$  hervorgerufene Korrosion in Wasser-in-Öl-Emulsionen, insbesondere in Salzwasser-in-Öl-Emulsionen.

10

Eine in manchen Fällen gesteigerte Wirkung erhält man, wenn den Salzen der Amidsäuren noch die entsprechenden freien Amine der Formel II zugemischt sind. Solche Mischungen erhält man zweckmäßigerweise durch Umsetzung der freien Maleinamidsäure mit überschüssigen Mengen an Amin. Der 15 Überschuß kann so groß sein, daß das Molverhältnis Maleinamidsäure zu Amin vorzugsweise bis 1:3 beträgt, was im fertigen Aminsalz/Amin-Gemisch einem Molverhältnis Aminsalz zu Amin bis 1:2 entspricht. Wenn das für die Salzbildung verwendete Amin mit dem zur Herstellung der Amidsäure zugrundeliegenden identisch ist ( $R^2 = R^1$ ,  $R^3 = H$ ), kann man Maleinsäureanhydrid 20 direkt mit einem entsprechenden Überschuß an primärem Amin umsetzen, wobei das Molverhältnis Maleinsäureanhydrid zu Amin vorzugsweise bis 1:4 beträgt. Dies entspricht im fertigen Gemisch wiederum einem Molverhältnis Aminsalz zu Amin bis 1:2.

25 Steigerungen der Wirkung können auch eintreten, wenn den Aminsalzen noch zusätzlich freie Maleinamidsäure der Formel III zugemischt wird, wobei die zusätzliche Maleinamidsäure von der, den Aminsalzen zugrundeliegenden Maleinamidsäuren verschieden sein kann. Vorzugsweise werden jedoch identische Maleinamidsäuren zugesetzt. Das Molverhältnis Aminsalz zu Malein- 30 amidsäure beträgt vorzugsweise bis 1:2.

Wenn man dem Aminsalz/Amin-Gemisch noch zusätzlich Maleinamidsäure zumischt, erhält man in manchen Fällen ebenfalls eine Steigerung der Inhibitorwirkung, obwohl rein formal gesehen, dabei entweder wieder das reine 35 Aminsalz oder eines der o.g. Gemische entstehen sollte.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aminsalze bzw. die vorstehend beschriebenen Mischungen können direkt dosiert oder vorzugsweise (zur besseren Dosierung) mit einem Lösungsmittel, wie Xylol oder Toluol, gebrauchsfertig 40 fertig verdünnt werden.

Den Inhibitoren können im übrigen noch andere, bisher bekannte Inhibitoren, wie Umsetzungsprodukte aus Ölsäure und Diethylentriamin zugemischt werden, was in manchen Fällen verbesserte Effekte ergibt.

05 Die so erhaltenen Inhibitoren bieten einen ausgezeichneten Schutz gegen  $H_2S$ - und  $CO_2$ -Korrosion. Man setzt sie je nach Provenienz bzw. Zusammensetzung der Rohölemulsion - bezogen auf die Emulsion - in Mengen von 10 bis 1000 ppm zu.

10 Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

### Beispiele

Zur Prüfung der Inhibitorkompositionen wurde ein dynamischer Test (sog. 15 "Wheel-Test") durchgeführt, eine Methode, womit die Korrosionsinhibitoren für die Erdöl- und Erdgasförderung getestet werden.

Als Testcoupons wurden Stahlbleche der Abmessungen 130 mm x 10 mm x 1 mm gewählt. Diese Blechstreifen wurden geschmirgelt, mit Toluol entfettet 20 und gewogen. Als Testmedium diente Testbenzin, das Salzwasser mit 3 Gew.% NaCl - bezogen auf Wasser - emulgiert enthielt. Die Emulsion enthielt 50 Gew.% Salzwasser und war mit  $H_2S$  +  $CO_2$  gesättigt.

Dann wurden 250 ppm - bezogen auf das Gewicht der Emulsion - an Inhibitor 25 zugesetzt.

Die entfetteten und gewogenen Bleche wurden anschließend in die Emulsionen eingebracht und bei 80°C 16 Stunden einer mechanischen Bewegung (40 Upm mittels einer die Testgefäße drehenden Welle) unterzogen.

30 Die Testblechstreifen wurden anschließend mit einer inhibierten Säure gereinigt, entfettet und nach Trocknung zur Bestimmung des Gewichtsverlustes gewogen. Die Auswertung erfolgte im Vergleich zum Blindwert (Versuch ohne Inhibitorzusatz).

35 Aus den Ergebnissen der Wägungen wurde die Geschwindigkeit der Korrosion und daraus der prozentuale Korrosionsschutz Z errechnet:

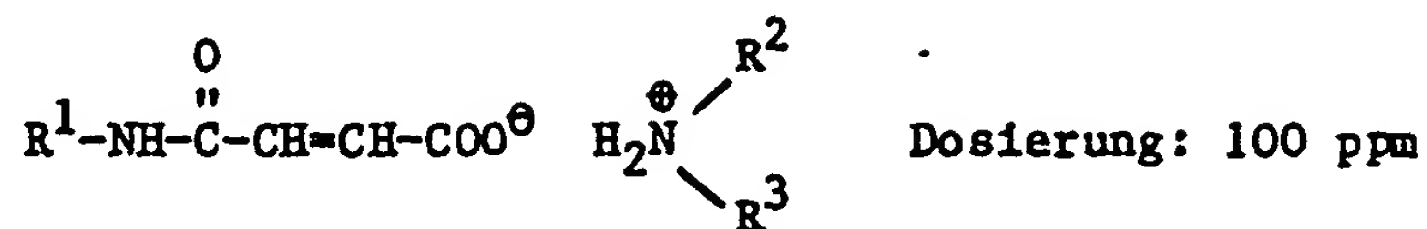
$$Z = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \cdot 100 [\%]$$

40

wobei  $G_0$  die Geschwindigkeit der Korrosion ohne Inhibitor und  $G_1$  die Geschwindigkeit mit Inhibitor bedeuten.

Die Ergebnisse sind aus den folgenden Tabellen ersichtlich:

Tabelle



Beispiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Korrosionsschutz Z [%] bei Korrosion von		
				CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S (1:1 (Gew))
1	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	H	94	78	85
2	"	"	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	89	75	81
3	"	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	H	86	72	79
4	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	H	92	76	83
5	"	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	H	90	79	82
6	"	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	82	71	75
7	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	80	67	78
8	"	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	78	66	76
9	"	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	72	66	76
10	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	72	61	69
11	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	75	68	70
12	"	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	H	78	72	75
13	"	"	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	82	75	76
14	"	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	H	79	72	78
15	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	82	69	72
16	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	84	68	72
17	"	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	80	74	79

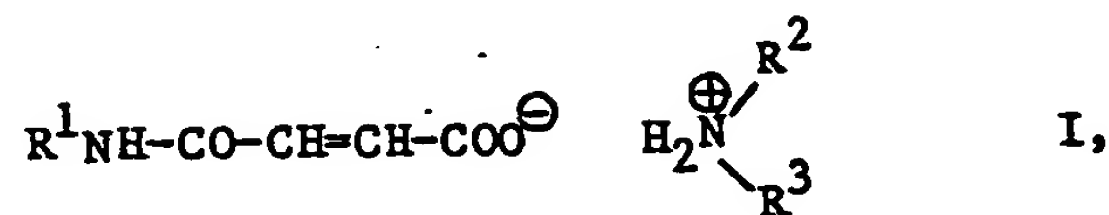
Vergleichsbeispiel nur mit  $\text{R}^1\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

R <sup>1</sup> =					
a		C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	71	10	35
b		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	42	0	0
c		C <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	67	15	12

Patentansprüche

1. Verwendung von Aminsalzen von Maleinamidsäuren der Formel I

05



10

in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_8^-$  bis  $\text{C}_{18}$ -Alkyl- oder Alkenylreste bedeuten und  $\text{R}^3$  für Wasserstoff, einen  $\text{C}_1^-$  bis  $\text{C}_{18}$ -Alkyl- oder einen  $\text{C}_2^-$  bis  $\text{C}_{18}$ -Alkenylrest steht, als Inhibitoren gegen die durch  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  hervorgerufene Metallkorrosion in Wasser-in-Öl-Emulsionen.

- 15 2. Verwendung von Aminsalzen gemäß Anspruch 1 in Mischung mit Aminen der Formel II

20



Amidsäuren der Formel III

25



wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen, und jeweils das Molverhältnis Aminsalz zu Amin und Aminsalz zu Amidsäure bis 1:2 beträgt.

30



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0106234

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 9734

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
A	EP-B-O 002 780 (BASF) *Patentansprüche 1,2*	1	C 10 M 1/36 E 21 B 41/02 C 23 F 11/14
A	FR-A-2 427 400 (SNAMPROGETTI) *Patentanspruch 1; Seite 2, Absatz 1*	1	
A	EP-A-O 065 191 (BASF) *Patentanspruch*	1	
D,A	DE-B-1 149 843 (MOBIL OIL) *Patentansprüche 1,2*	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 10 M E 21 B C 23 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-12-1983	Prüfer RO TSAERT L.D.C.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien und Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			